

1/5/1
DIALOG(R) File 352:DERWENT WPI
(c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009567193

WPI Acc No: 93-260741/199333

XRAM Acc No: C93-115721

XRPX Acc No: N93-200648

Erasable optical information recording medium, permitting stable re-recording with high contrast ratio - has recording layer contg. germanium telluride-antimony telluride-antimony intermetallic cpd., and yttria protective layer

Patent Assignee: HOYA CORP (HOYA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 5174422	A	19930713	JP 91338753	A	19911220	G11B-007/24	199333 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91338753 A 19911220

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 5174422	A		9			

Abstract (Basic): JP 5174422 A

Erasable optical information recording medium has a recording and a protective layer on a board. The recording layer contains cpd. of formula $((\text{GeTe})_x(\text{SbTe}_3)_{1-x})_{100-A} \text{SbA}$ ($A = 20-80$ at.%; $x = 0.25-1$). The protective layer is formed on the recording layer and contains Y2O3.

In another new medium, 0-15 at.% of Sb in the recording layer is substd. with Bi; and 0.15 at.% of Te is substd. with Se. Opt. 0-85 mol% of Y2O3 in the protective layer is substd. with ZnS.

The substitution of Sb with Bi reduces the deletion time further. The substitution of Te with Se allows a redn. of the laser power and reduces the deletion time still further. The substitution of Y2O3 with ZnS allows a redn. of the laser power without impairing the function of the protective layer.

USE/ADVANTAGE - The medium has a high contrast ratio in the recording and deletion states, permits 1 million or more repeated recording and deletions and prolonged storage of information and requires a reduced deletion time.

Dwg. 1/1

Title Terms: ERASE; OPTICAL; INFORMATION; RECORD; MEDIUM; PERMIT; STABILISED; RECORD; HIGH; CONTRAST; RATIO; RECORD; LAYER; CONTAIN; GERMANIUM; TELLURIDE; ANTIMONY; TELLURIDE; ANTIMONY; INTERMETALLIC; COMPOUND; YTTRIA; PROTECT; LAYER

Derwent Class: G06; L03; P75; T03; W04

International Patent Class (Main): G11B-007/24

International Patent Class (Additional): B41M-005/26

File Segment: CPI; EPI; EngPI

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-174422

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 1 1 B 7/24

5 3 6

7215-5D

B 4 1 M 5/26

G 1 1 B 7/24

5 1 1

7215-5D

8305-2H

B 4 1 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁)

(21)出願番号

特願平3-338753

(22)出願日

平成3年(1991)12月20日

(71)出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72)発明者 宮園 泰

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(72)発明者 吉田 修治

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 静男

(54)【発明の名称】 書換え可能型光情報記録媒体

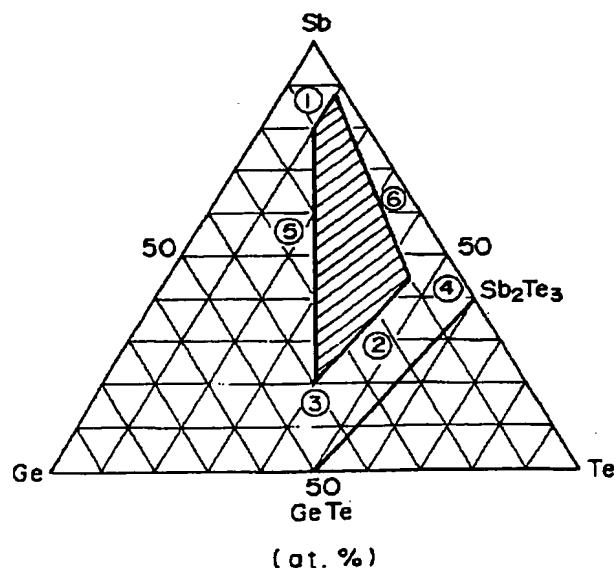
(57)【要約】

【目的】 高いコントラスト比を伴った記録・消去を10⁶回以上にわたって安定に繰り返すことのできる書換え可能型光情報記録媒体を提供する。

【構成】 本発明の書換え可能型光情報記録媒体は、基板上に、記録層を有し、この記録層は、一般式

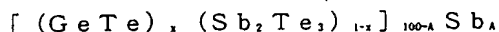
$$[(\text{GeTe})_x (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}]_{100-A} \text{Sb}_A$$

(ただし式中、Aは20～80 mol%であり、xは0.25～1である)で表される成分を含有するものであり、かつ、この記録層の少なくとも上面に、Y₂O₃を含有する保護層を有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に記録層を有し、この記録層は、一般式



(ただし式中、Aは20～80 at. %であり、xは0.25～1である) で表される成分を含有するものであり、

かつ、この記録層の少なくとも上面に、 Y_2O_3 を含有する保護層を有することを特徴とする書換え可能型光情報記録媒体。

【請求項2】 記録層中のSbの0～15 at. %をBiに、Teの0～15 at. %をSeに、置換することを特徴とする請求項1記載の書換え可能型光情報記録媒体。

【請求項3】 保護層中の Y_2O_3 の0～85 mol%をZnSに置換することを特徴とする請求項1または2記載の書換え可能型光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、書換え可能型光情報記録媒体に係り、詳しくは光を照射し、記録層の構造変化(相変化)に伴う反射率(あるいは透過率)の変化を生じさせることにより記録を行い、加えて、記録部分に再度、光照射を行い可逆的に元の状態に戻すことにより記録の消去が可能な書換え可能型光情報記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 書換え可能型光情報記録媒体は、高い記録密度を特長とするため、大容量記録装置への応用が期待されている。

【0003】 一般に、書換え可能型光情報記録媒体は、その記録層の非晶質と結晶質の間の相変化の際に起こる反射率の変化を利用し、記録を行うものである。すなわち、非晶質の状態が記録状態に相当し、結晶化すれば、記録が消去されたことになる。

【0004】 この種の書換え可能型光情報記録媒体において先ず要求されるのは、

(a) . 非晶質(記録)状態における反射率と結晶質(消去)状態における反射率との差が十分に大きいことである。この反射率の差は、記録及び消去の際のレーザーのパワー、並びにそのレーザーの照射時間によって多少変化するが、例えば、コントラスト比Cを、 $C = (V_c - V_a) / V_c \times 100 (\%)$

【ここに V_a は非晶質状態の光電変換素子出力電圧(記録信号)を、 V_c は結晶質状態の光電変換素子出力電圧(消去信号)を意味する。】と定義すると、コントラスト比が25%以上、好ましくは30%以上であることが必要とされる。

【0005】 次に、光情報記録媒体が書換え可能な光情報記録媒体として実用に供するためには、

(b) . 一定の情報を記録し、それを消去して新たな情

報を記録するという操作を繰り返し行なってもコントラスト比等の性質において初期の性能を維持できるものでなければならず、例えばコンピューターの外部メモリ用としては、この繰り返し回数が 10^6 回以上であることが必要とされる。

【0006】 さらに、光情報記録媒体としては、

(c) . 一定の情報を記録したままで長期間の保存に耐えるものでなければならず、実用的には、通常の保存条件で10年以上の保存に耐えるものであることが必要とされる。換言すると、情報が記録された非晶質状態が、例えば室温で10年間安定に維持されることが必要とされる。これはガラス材料の物性面からみると熱的安定性ということになるが、この熱的安定性は結晶化温度(T_x)と結晶化の活性化エネルギー(E)で決まり、前記の程度の安定性を得るためには、 $T_x = 120^\circ\text{C}$ 以上、 $E = 2.0\text{ eV}$ 以上であることが必要とされる。

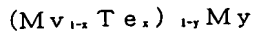
【0007】 ところで一般に、書換え可能型光情報記録媒体への情報の記録は、レーザー光を約 $1\mu\text{m}$ φに集光して記録膜に照射して記録膜の照射部分を熔融し、急冷して非晶質状態にすることで行なわれ、また、記録されている情報の消去は、レーザー光の出力を前記記録時よりも小さくして記録膜に照射し、記録膜の融点よりも低温で、かつガラス転位点よりも高い温度に加熱するとともに、その照射時間を前記記録時よりも長くすることにより結晶質状態にすることで行なわれる。

【0008】 すなわち、このような書換え可能型光情報記録媒体においては、記録時におけるレーザー光の照射時間は十分に短時間にすることができ、消去時におけるレーザー光の照射時間は、記録膜が有効に結晶化されるまでに一定以上の時間を要することから比較的長い時間が必要である。

【0009】 この記録あるいは消去に要する時間の長短は、この種の書換え可能型光情報記録媒体の性能を決める極めて重要な因子の一つであり、消去に要する時間が長いとそれだけ性能が落ちることになるので、この消去時間をできるだけ短くすることが要請される。例えば、消去時間として数 μsec 以上必要であった従来のものでは、 $1\mu\text{m}$ φに集光される記録専用のレーザー装置と、一つの部分に照射される時間を長くするためにビームを長楕円状にした消去専用のレーザー装置(例えば、半導体レーザー装置が用いられる)との2つのレーザー装置が必要であったが、消去時間を、例えば0.2 μsec 以下にすることができれば、これら記録・消去を1つのレーザー装置で行なうことができるようになり、光ヘッドの軽量・小型化、アクセスタイムの短縮化等も可能となる。従って書換え可能型光情報記録媒体は、(d) . 結晶化時間が短かく、消去時間が例えば0.2 μsec 以下と短いものであることも要請される。

【0010】 従来より、種々の光情報記録媒体が開発されており、例えば、特開昭62-222442号公報に

は下記的一般式で表わされる組成の合金膜を記録層に有する書換え可能型記録媒体が開示されている。一般式：



(ただし、一般式におけるx、yはそれぞれ55 at.% $\leq x \leq 65$ at.%, $y \leq 20$ at.%であり、MvはV族元素であり、Mは、Ag, Al, As, Au, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Si, SnおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わす)

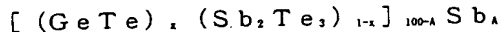
【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭62-222442号公報の書換え可能型光情報記録媒体では、高いコントラスト比を伴った記録・消去を 10^6 を超えて安定に行うことができないという問題点がある。したがって、本発明の目的は、上記の条件(a),

(b), (c) および (d) のすべてを満たし、高いコントラスト比を伴った記録・消去を 10^6 回以上にわたって安定に繰り返すことのできる書換え可能型光情報記録媒体を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の書換え可能型光情報記録媒体は、基板上に、記録層を有し、この記録層は、一般式



(ただし式中、Aは20~80 mol%であり、xは0.25~1である)で表される成分を含有するものであり、かつ、この記録層の少なくとも上面に、 Y_2O_3 を含有する保護層を有することを特徴とする。また、本発明の書換え可能型光情報記録媒体においては、記録層中の上記Sbの0~15 at.%をBiに、上記Teの0~15 at.%をSeに置換することおよび/または保護層中の上記 Y_2O_3 の0~85 mol%をZnSに置換することが可能である。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の書換え可能型光情報記録媒体は、基板上に記録層を有する。ここに「基板上に記録層を有する」とは基板上に直接記録層を設ける場合および基板上に下地層などを設けたのち、記録層を設ける場合の両者を含む意味である。

【0014】記録層の組成範囲は、これを必須の3成分(Ge, Te, Sb)で表すと図1の斜線部となる。以下、上記記録層の組成の限定理由を図1にもとづいて説明する。図において■の部分、すなわち一般式中のAが80 at.%を超え、Sbの含有量が多くなりすぎると、非晶質化するために要する冷却速度が極めて速くなるため、非晶質化が難しくなり、記録を安定に行うことが困難となる。また、図■の部分、すなわちAが20 at.%未満では、結晶化温度(Tx)が低くなり好ましくない。したがって、Aは20~80 at.%とする。好ましくは25~75 at.%, より好ましくは30~70 at.

%である。

【0015】図1において■の部分、すなわちGeTeの含有量が多くなりすぎると、非晶質化と結晶質化の間に生ずる体積変化が大きくなるため、記録層が割れることもあり、記録・消去の繰り返し精度が悪化する。また■の部分、すなわちSb₂Te₃の含有量が多くなりすぎると、結晶化温度(Tx)が低くなり一定の情報を記録したままで長期間の保存に耐えることが難しくなるとともに、結晶質化が難しくなるため記録の消去時間が長くなる。さらに■の部分、すなわちxが1を超えると、上記した■の部分の問題点や■の部分の問題点が表れやすく、また■の部分、すなわちxが0.25未満では上記した■の部分の問題点や■の部分の問題点が表れやすい。したがって、xは0.25~1に限定される。好ましくは、0.30~0.90である。

【0016】本発明によれば、記録層の上記Sbの一部をBiで置換することによって記録の消去時間をさらに短縮させる効果がある。しかし、Sbの15 at.%を超える量をBiで置換すると、結晶化温度(Tx)の低下を引き起し、一定の情報を記録したままでの長期間の保存が難しくなり、加えて記録時におけるレーザーのパワーが高くなりすぎ好ましくない。したがって、Biの置換量は記録層の組成のSbの15 at.%以下(好ましくは12 at.%以下)とする。

【0017】また本発明によれば、記録層の上記Teの一部をSeで置換することによって記録の際のレーザーのパワーを小さくし、また記録の消去時間をさらに短縮する効果がある。しかし、Teの15 at.%を超える量をSeで置換すると、記録層の相分離が生じ、記録・消去の繰り返し精度が悪化する上に、記録の消去時間が長くなる。したがって、Seの置換量は、記録層の組成のTeの15 at.%以下(好ましくは12%以下)とする。

【0018】さらに、本発明の書換え可能型光情報媒体においては、上記組成を有する記録層の少なくとも上面に、 Y_2O_3 を含有する誘電体物質からなる保護層が設けられる。この保護層は、非晶質(記録)状態と結晶質(消去)状態との間のコントラスト比を大きくするとともに、記録・消去の繰り返しを 10^6 回以上にわたって安定に行うことに大きく貢献する。この効果を奏する理由は完全に解明されていないが、コントラスト比が改善された理由は、上記保護層の熱伝導率が高いため、記録の冷却速度が十分大きくなり、非晶質化(記録)が容易となるためと考えられる。また、繰り返し精度が改善された理由は、上記保護層が前記記録層に対して付着力が高いこと、融点が高く熱的に安定であること、及び保護層を形成した後の残留応力が小さいためと考えられる。

【0019】また、上記保護層中の Y_2O_3 の一部をZnSに置換することによって、前記 Y_2O_3 の保護層の効果を損なうことなく、記録の際におけるレーザーのパワーを削減させること(換言すれば、記録感度を良くする

こと)ができる。この効果を発揮させるためにはZnSを保護層中10 mol%以上(望ましくは20 mol%以上、さらに望ましくは30 mol%以上)含有させることが好ましい。しかしながら、ZnSを保護層中に85 mol%を超えて含有させると、記録・消去の繰り返し精度が悪化するためZnS保護層中の含有量は85 mol%以下(望ましくは80 mol%以下)に限定される。さらに、上記保護層は、記録・消去の繰り返しによる基板の劣化や記録層の湿気による劣化を防ぐ効果も有する。

【0020】次に、本発明の書換え可能型光情報記録媒体の製法について述べると、まず、基板として、ガラス基板またはプラスチック基板を用意し、この上に所望によりY₂O₃などからなる下地層を設けた後、通常のスパッタリング法、真空蒸着法等によって前記一般式のGeTeSb含有材料からなる記録層及びY₂O₃を含む保護層を形成する。

【0021】スパッタリング法を用いる場合、記録層用のスパッターターゲットとしては、例えば、以下のようにして合成したものを用いる。すなわち、純度5以上のGe, Te, Sb, Se及びBi等を、透明石英ガラス製のアンブル中に所定の組成となるようにして入れ、次にこれを10⁻⁴Torrの真空中に排気して封じる。次いでこれを回転溶融炉で850℃で15時間よく混合しながら溶融し、しかる後、冷却してスパッターターゲット合金母材を得る。このスパッターターゲット合金母材を研磨して例えば75~100mm、厚さ5mm程度の円盤状のターゲットを形成する。

【0022】記録層及び保護層の成膜のためのスパッタリング法としては、例えば高周波マグネトロンスパッタリング法が用いられ、これは高周波マグネロン型スパッタ装置に前記記録層用合金製のスパッターターゲットあるいは保護層用スパッターターゲットを取付け、所定の真空度(例えば5×10⁻⁷~2×10⁻⁴Torr)で、Arガスを所定の分圧(例えば1~10mTorr)となるように導入し、高周波電力(例えば記録層では10~100W、保護層では100~500W)を印加することによって行われる。

【0023】

【作用】本発明の書換え可能型光情報記録媒体において、前記一般式で表される組成のGeTeSb含有材料からなる記録層は、結晶状態の結晶系が六方晶であることがX線回折により確認されている。そして、前記のY₂O₃を含む保護層の熱伝導性が良いため、記録層の非晶質化(記録化)の際に、非晶質化されずに残る結晶の割合が極めて小さい。したがって、コントラスト比を例えば25%以上の如く高くすることができる。従って、前記条件(a)を満足する。

【0024】また、前記記録層においては、非晶質(記録)状態と結晶質(消去)状態とを交互に例えば10⁶回以上繰り返しても、相分離により非晶質状態と結晶質

状態の組成とがそれぞれ最初と最後で大きく変化せず安定であり、加えて記録層と保護層との付着力が高く、また残留応力が小さいため、10⁶回以上の記録・消去の可逆的繰り返しが可能であり、前記条件(b)も満足する。

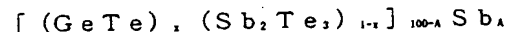
【0025】さらに、前記記録層においては結晶化温度(T_x)が例えば、120℃以上と高く、結晶化の活性化エネルギー(E)も例えば、2.0eV以上と高いので、非晶質状態の熱的安定性にすぐれており、室温で10年以上の保存が可能である。またY₂O₃含有保護層の融点も高く、熱的に安定である。したがって、前記条件(c)も満足する。

【0026】さらに、前記一般式で表される組成のGeTeSb含有材料からなる記録層においては、前記保護層の熱伝導性が良いために、結晶時において結晶化されずに残存する非晶質の割合が非常に少ないので、記録・消去の相変化において分相を伴わず、その結果、消去時間を、例えば0.2μsec以下の如く極めて短くすることができる。したがって、前記条件(d)も満足する。

【0027】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】(実施例1)基板として、石英ガラス基板を用い、この基板上に、マグネトロンスパッタ法により膜厚120nmのY₂O₃膜を形成した。次にスパッターターゲットとして、一般式



(ただし式中、Aは60at.%であり、xは0.67であり、さらにSbの4.4at.%がBiに、Teの0~15at.%がSeにそれぞれ置換されている)で表される組成の合金製ターゲットを用い、これを高周波マグネロン型スパッタ装置内の所定位置に取り付け、2×10⁻⁴Torr以下の真空度で、Arガスを5×10⁻³Torrの分圧となるように導入し、50W以下の高周波電力を印加することにより、前記のY₂O₃膜付き基板上に5元合金からなる膜厚20nmの記録層を形成した。

【0029】次にこの記録層の上に、高周波マグネトロンスパッタ法により膜厚20nmのY₂O₃からなる保護層を形成した。さらに、この保護層の上に、高周波マグネトロンスパッタ法により膜厚100nmのAl金属層を形成し、書換え可能型光情報記録媒体を得た。このようにして作製した書換え可能型光情報記録媒体は、その記録層が非晶質状態と、結晶質状態の中間の状態になっているため、記録に先立ってこれを結晶質状態にする必要がある。これは初期化と呼ばれ、本実施例では以下のように行った。すなわち、前記記録層に半導体レーザパルス照射してこれを溶融、急冷し、非晶質化することによって前記中間状態を解消し、しかる後これを弱い光で加熱する(その際、Al金属層の上部を100nmの

前記と同様の保護層で覆うようにした。また真空中で加熱してもよい。) ことによって結晶化した。

【0030】この初期化の光情報記録媒体について、コントラスト比、記録・消去の繰り返し回数、結晶化温度

コントラスト比

繰り返し回数

結晶化温度 (Tx)

結晶化の活性化エネルギー (E)

消去時間

なお、上述の各物性の測定方法は下記の通りである。

【0032】コントラスト比 (%) …従来技術のところで述べたように、

$$C = (V_c - V_a) / V_c \times 100 (\%)$$

により求めた。

【0033】繰り返し回数…記録した後、その反射率 (Ra) を測定し、次に消去した後、その反射率 (Rc) を測定する。これを繰り返し、コントラスト比が25%まで低下したところまでの回数をもって繰り返し回数とした。

【0034】なお、上述のコントラスト比と繰り返し回数の測定においては、記録の際の830nmのレーザのパワー及び照射時間をそれぞれ21.5mW、0.05μsec、消去の際の830nmのレーザのパワー及び照射時間をそれぞれ10.5mW、0.10μsecとして行った。

【0035】結晶化温度 (Tx) …理学電気 (株) 製の高感度示差走査熱量計DSC8240Bにより測定した (昇温速度10℃/min)。

【0036】結晶化の活性化エネルギー (E) …5, 10及び20℃/minの少なくとも3種類の昇温温度を用いて結晶化温度を求め、キッシンジャープロットにより算出した。

【0037】消去時間…21.5mWの出力を有するレーザビームを記録層に照射し、熔融・急冷して非晶質化した後、これにパルス幅を0.05μsecづつ順次増加させた10.5mWの出力を有する結晶化 (消去) レーザパルスを照射して各部分を次々と結晶化させる。結晶化処理が終わったら、次にこの結晶化処理を施した部分に0.5mW、1μsecの再生用レーザパルスを順次照射していき、その反射率を測定する。反射率の強度が飽和する部分における前記結晶化レーザパルスのパルス幅を求めれば (前記結晶化レーザの照射位置と前記再生用レーザの照射位置とを対応づけておくことにより求めることができる)、それがすなわちこの条件下での求めるべき消去時間である。このような測定をレーザ出力を変えて種々行い、各条件下における消去時間を求め、こうして求めた消去時間のうち最小のものをこの記録層の消去時間とした。

【0038】 (実施例2～9) 記録層の材料を表1及び表2で示したように種々変動させた以外は実施例1と同

(Tx) 及び結晶化の活性化エネルギー (E) 並びに記録の消去時間を求めたところ、下記の通りであり、全ての物性について満足すべきものであった。

【0031】

30%

4×10^6 回

179℃

2.6eV

<0.2μsec

様にして8種の光情報記録媒体を得た。得られた実施例2～9の光情報記録媒体は、その各種物性を表1及び表2に示すように、コントラスト比が25%を超え、繰り返し回数が 10^6 回を超え、結晶化温度が120℃を超え、結晶化の活性化エネルギーが2.0eVを超え、消去時間が0.02μsec未満であって、実施例1の光情報記録媒体と同様に優れていた。

【0039】 (実施例10～13) 保護層の材料を表2で示したように種々変動させた以外は実施例1同様にして4種の光情報記録媒体を得た。得られた実施例10～13の光情報記録媒体は、その各種物性を表2に示すように、コントラスト比が25%を超え、繰り返し回数が 10^6 回を超え、結晶化温度が120℃を超え、結晶化の活性化エネルギーが2.0eVを超え、消去時間が0.02μsec未満であって、実施例1の光情報記録媒体と同様に優れていた。

【0040】さらに、記録の際のレーザパワーにおいて、実施例1の光情報記録媒体は21.5mW必要だったのに対し、実施例10～13の光情報記録媒体では、実施例10が17.9mW、実施例11が14.0mW、実施例12が14.0mW、実施例13が14.4mWと小さくすることができた。すなわち、実施例10～13の光情報記録媒体は、記録感度が優れたいた。

【0041】 (比較例1) 保護層の材料をZnSとした以外は実施例1と同様にして光情報記録媒体を得た。得られた比較例1の光情報記録媒体は、その各種物性を表3に示すように、コントラスト比を保った繰り返し回数も 2×10^6 回にとどまり、また記録の際に必要なレーザのパワーも22.5eWと高く記録感度が弱く、実施例1の光情報記録媒体に比べはるかに劣っていた。

【0042】 (比較例2) 記録層の材料を表3に示すようにxを小さくし、Seを所定量より多く含有させて光情報記録媒体を得た。得られた比較例2の光情報記録媒体は、その各種物性を表3に示すように、繰り返し回数は 10^6 回にとどまり、また消去時間が1μsecを超え、実施例1の光情報記録媒体に比べはるかに劣っていた。

【0043】

【表1】

表-1

実 施 例	1	2	3	4	5	6	7
	A (at.%)	60	60	60	60	70	50
x	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
S b に対する B i の置換量 (at.%)	4.4	2.2	0.0	0.0	4.4	3.3	5.6
T e に対する S e の置換量 (at.%)	4.4	2.2	0.0	4.4	0.0	3.3	5.6
保 護 層 の 組 成	Y_2O_3	Y_2O_3	Y_2O_3	Y_2O_3	Y_2O_3	Y_2O_3	Y_2O_3
コ ン ト ラ ス ト 比 (%)	30	30	30	30	30	30	30
繰 り 返 し 回 数 (回)	4×10^6	3×10^6	3×10^6	3×10^6	2×10^6	4×10^6	3×10^6
結 晶 化 温 度 ($^{\circ}C$)	179	189	196	199	179	170	184
結 晶 化 の 活 性 化 エ ネ ル ギ ー (eV)	2.6	2.6	2.6	2.7	2.8	2.8	2.6
消 去 時 間 (μsec)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2

【※2】

表-2

実施例		8	9	10	11	12	13
記録層の組成	A (at.%)	30	20	60	60	60	60
	x	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
	Sbに対するBiの置換量(at.%)	7.8	8.9	4.4	4.4	4.4	4.4
	Teに対するSeの置換量(at.%)	7.8	8.9	4.4	4.4	4.4	4.4
保護層の組成		Y_2O_3	Y_2O_3	Y_2O_3 ...80mol% ZnS ...20mol%	Y_2O_3 ...60mol% ZnS ...40mol%	Y_2O_3 ...40mol% ZnS ...60mol%	Y_2O_3 ...20mol% ZnS ...80mol%
コントラスト比(%)		30	30	30	30	30	30
繰り返し回数(回)		4×10^6	3×10^6	4×10^6	4×10^6	5×10^6	2×10^6
結晶化温度(℃)		179	177	179	179	179	179
結晶化の活性化エネルギー(eV)		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
消去時間(μ sec)		<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2

表-3

比較例		1	2
記録層の組成	A (at.%)	60	0
	x	0.67	0.67
	Sbに対するBiの置換量 (at.%)	4.4	12
	Teに対するSeの置換量 (at.%)	4.4	22
保護層の組成		ZnS	Y ₂ O ₃
コントラスト比(%)		90	90
繰り返し回数(回)		2×10 ⁵	1×10 ⁵
結晶化温度(℃)		179	171
結晶化の活性化エネルギー(eV)		2.6	2.4
消去時間(μsec)		<0.2	>1.0

なお、記録層の組成は光電子分光法で、保護層の組成はEDAXによりそれぞれ確認した。記録層及び保護層の組成はいずれも設定値とほぼ等しく、ずれは最大でも5%程度であった。

【0046】なお、実施例では、基板は石英ガラスを用いたが、他のもの例えばポリカーボネートやPMMAといった樹脂等でも良い。

【0047】なお、実施例では、成膜はマグネトロンスパッタ法によって行ったが、直流スパッタ法、真空蒸着法、スピンコート法及びプラズマCVD法等でも良い。マグネトロンスパッタ法においても、スパッタターゲットとして、GeTe、Sb₂Te₃、ZnS、Y₂O₃、Sb、Ge、Te等の板を別々にとり、それらを同時にスパッタする等の方法でも良い。

【0048】さらに、実施例1～13では、保護層上にAl金属層を設けたが、この理由は、第一に金属層は熱伝導性に優れていることから記録層の急冷が容易となり記録化（非晶質化）の感度をさらに良くすることが可能となるためであり、第二に金属層は記録層を透過したレーザー光を反射させることからレーザー光を記録層に有効に取り入れることが可能となるためである。金属層はAlの他に、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Pd、Ag、Ir、Pt、Au等の金属やその合金を用いることがで

きる。また、これらの金属層を設けなくても、本発明の情報記録媒体の記録・消去の機能は充分に優れているものである。

【0049】また、レーザー光を基板側から記録膜に照射する構造に何ら限定されるものではなく、例えば、その逆側（記録層の上面側）からレーザー光を入射させるようにしてもさしつかえない。その際、基板材料は透明な材質に限定されず、Al合金、Ni合金等の金属材料や、サイアロン等のセラミック材料を用いることもできる。

【0050】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の書換え可能型光情報記録媒体は、(a) 記録状態と消去状態におけるコントラスト比が大きく、(b) 記録・消去を10⁴回を超え極めて多数回繰り返し安定に行うことができ、(c) 記録を長期間安定に保存することができ、(d) 記録の消去時間が短い、等の種々の利点を有し、高いコントラスト比を伴った記録・消去を10⁴回以上にわたって安定に繰り返すことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は本発明の書換え可能型光情報記録媒体における記録層の組成範囲の限定理由を説明するための図である。

